Zur Kenntnis des o-Toluchinolin-ana-Merkaptans.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

ELISE SIMON

AUS

BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner

Universitätsbuchhandlung.

1910.

Prodekan:

Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0034

Einleitung.

Py-Chinolinmerkaptane, die von J. Roos[1] aus den entsprechenden Py-Oxychinolinen durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid dargestellt wurden, waren schon seit längerer Zeit bekannt. Da jedoch Bz-Oxychinoline mit Phosphorpentasulfid nicht reagieren, so war die Darstellung der Bz-Chinolinmerkaptane nach dieser Methode unmöglich.

Edinger[2] beschreibt nun einen Weg, um von den Chinolinsulfosäuren ausgehend zu den Bz-Chinolinmerkaptanen zu gelangen. Er erhielt so zuerst das Bz-Chinolin-o-Merkaptan. Auf Edingers Anregung untersuchte dann Kochmann[3] das Chinolin-p-Merkaptan, sowie das o-Methyl-Chinolin-p-Merkaptan, ferner Wolff[4] das Chinolin-ana-Merkaptan und das o-Oxychinolin-ana-Merkaptan.

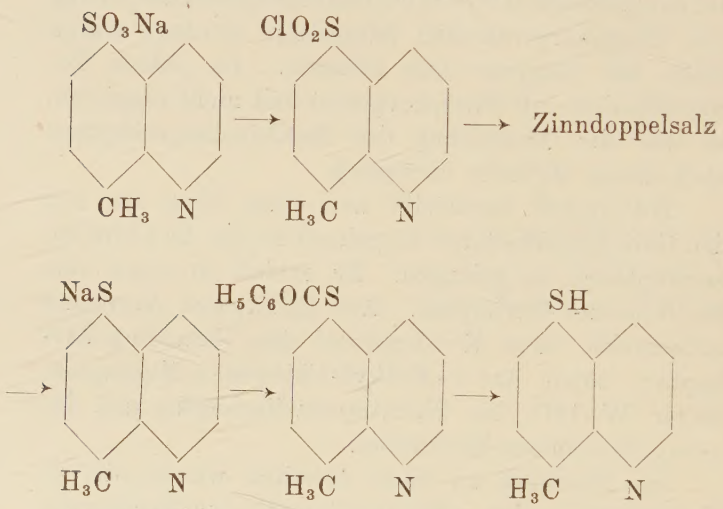
Im Anschluß an diese Arbeiten wurde mir die Untersuchung des o-Methyl-Chinolin-ana-Merkaptans

und seiner Derivate übertragen.

[1] B. B. 21. 619.
[2] B. B. 41. 937.
[3] Freiburger Dissertation 1908.
[4] Freiburger Dissertation 1908.

Was die Darstellung des Merkaptans anbelangt, so wurde, abgesehen von Änderungen experimenteller Natur, im Prinzip nach dem von Edinger gegebenen Verfahren[1] gearbeitet.

Zur besseren Übersicht sei hier die Reaktionsfolge, wie sie in diesem Falle verläuft, in Formeln kurz wiedergegeben:



[1] B. B. 41, 937.

Experimenteller Teil.

a) o-Toluchinolin-ana-Sulfosäure.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Bz-o-Methyl-chinolin-ana-Merkaptans diente die o-Amidotoluol-p-Sulfosäure, die nach der von Herzfeld[1] angegebenen Methode der Skraupschen Reaktion unterworfen wurde:

45 g o-Amidotoluol-p-Sulfosäure, 16 g Nitrobenzol, 50 g entwässertes Glyzerin und 66 g konzentrierte Schwefelsäure werden nach dem Aufhören der ersten heftigen Reaktion noch 3 Stunden lang im Luftbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in etwa 3 Liter Wasser gegossen, zur Vertreibung überschüssigen Nitrobenzols der Wasserdampfdestillation unterworfen und schließlich bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich stark verunreinigte Kristalle der o-Methyl-chinolin-ana-Sulfosäure ab, die abgesaugt, durch Waschen mit Alkohol und Äther gereinigt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 45 g, d. i. 70 % der Theorie. Eine ebenso gute Ausbeute wird erhalten, wenn man das Reaktionsgemisch in etwa 100 ccm Wasser gießt, über Nacht stehen läßt und die abgeschiedenen Kristalle auf die oben beschriebene Weise der Reinigung unterwirft. Man erhält so rein weiße Nadeln, die mit

[1] B. B. 17. 903.

2 Mol. Wasser kristallisieren. Durch Neutralisation der Säure mit Natron oder Soda erhält man das Natriumsalz, welches zur weiteren Verwendung bei 110° getrocknet werden muß.

b) Sulfochlorid.

20 g Natriumsalz werden mit 20 g Phosphorpentachlorid in einer Reibschale gemischt und im Ölbad auf 117—120° erhitzt, bis kein Phosphoroxychlorid mehr übergeht. Diese Temperatur darf nicht überschritten werden, da sonst das Reaktionsgemisch sich dunkel färbt und die Ausbeute verschlechtert wird. Auch ist es ratsam, nie mehr als die angegebene Menge Natriumsalz der Reaktion zu unterwerfen. Das entstandene Sulfochlorid wird darauf zur Befreiung von anhaftenden Phosphorverbindungen mit Eiswasser zerrieben und nach dem Abfiltrieren mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht.

c) Zinndoppelsalz.

Diese über Asbest oder Watte filtrierte Lösung läßt man in eine solche von 54 g Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure eintropfen, wobei ein gelber Niederschlag des Zinndoppelsalzes des salzsauren Merkaptans entsteht, dessen Zusammensetzung jedoch, wie auch bei den anderen Merkaptanen dieser Reihe, noch Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden soll. Zur weiteren Verarbeitung wird das Zinndoppelsalz scharf abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Dann wird das Salz unter Eiskühlung mit Natronlauge in das Natriummerkaptid und Zinnoxydnatron zerlegt.

d) Benzoylprodukt.

Das so erhaltene Merkaptid wird nun durch Schütteln mit Benzoylchlorid bis zur Entfärbung der gelben Lösung der Schotten-Baumannschen Reaktion unterworfen und in das weiße Benzoylderivat des Merkaptans übergeführt. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert, zur Entfernung von Benzoylchlorid erst mit Kalilauge, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt, auf die als Ausgangsmaterial verwendete Toluchinolinsulfosäure bezogen, betrug 60% der Theorie.

e) Das Merkaptan.

Dieses Benzoylprodukt wird nun der Spaltung unterworfen und zu diesem Zweck 6 Stunden lang am Rückflußkühler mit so viel zehnprozentiger Schwefelsäure gekocht, als zur Lösung des Benzoylmerkaptans erforderlich ist. Zu heftiges Sieden ist zu vermeiden, da sonst leicht Verharzungen eintreten können, wodurch die Ausbeute verschlechtert wird. Bei dieser Spaltung entsteht einerseits das schwefelsaure Merkaptan, das in Lösung bleibt, andererseits Benzoesäure, die sich teils im Kühler absetzt, teils erst beim Erkalten sich abscheidet. Von der Benzoesäure wird darauf abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Das schwefelsaure Merkaptan wird nun unter Eiskühlung durch Natronlauge in das Natriummerkaptid übergeführt. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß einerseits ein möglichst geringes Flüssigkeitsvolumen entsteht, andererseits aber keine zu starke Natronlauge verwendet wird, weil das Merkaptan aus zu viel Wasser nicht mehr ausfällt und in zu stark alkalischer

Lösung verharzt. Am besten bedient man sich einer 8—10prozentigen Natronlauge. Bei der Neutralisation scheidet sich ein Rest unverseift gebliebenen Benzoylprodukts ab. Von diesem wird unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure abfiltriert, weil das Natriummerkaptid sich außerordentlich leicht schon bei bloßer Berührung mit dem Luftsauerstoff zu Disulfid oxydiert. Unter Kühlung in Eis wird dann in die schwach alkalische gelbe Lösung Kohlensäure eingeleitet, wobei sich die Lösung rot färbt und das Merkaptan in Form eines blauen Niederschlages sich abscheidet. Die Ausbeute beträgt 50—60 % der Theorie. Der in Lösung bleibende Rest kann auf Disulfid in der in folgendem angegebenen Weise verarbeitet werden. Das meistens in tiefblauen Nadeln erhaltene Merkaptan muß zur weiteren Verarbeitung im Vakuumexsikkator oder in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt werden. Löst man das auf Ton abgepreßte Merkaptan in absolutem Äther auf, so erhält man beim Verdunsten eine weiße, kristallisierte Form vom Schmelzpunkt 50 °.

Der blaue Niederschlag konnte nicht analysiert werden, weil, sobald ich versuchte, ihn von mechanisch anhaftendem Wasser zu befreien, eine Umwandlung in die weiße, viel stabilere Form eintrat. Ich stellte diesen Vorgang fest, indem ich den blauen Stoff auf Tonteller strich, oder ihn zwischen Filtrierpapier preßte, oder im Vakuumexsikkator, oder mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator über Schwefelsäure längere Zeit stehen ließ. In der Regel erhielt ich beim Ausfällen den blauen Niederschlag und beim Trocknen desselben die weiße Form, jedoch auch ausnahmsweise gleich beim Fällen weiße Kristalle. Es lag nahe, die Bedingungen hierfür in Temperatur- oder Konzentrationsunterschieden zu suchen. Da ich aber stets

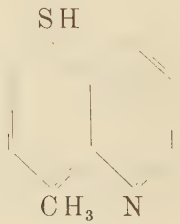
in Eiskälte fällte und meine Versuche, trotz verschiedenster Konzentrationen, mit ganz wechselnden Resultaten ausführte, konnte ich den Grund der Erscheinung in diesen Versuchsbedingungen nicht suchen. Auch erhielt ich beim Auflösen der blauen oder der weißen Modifikation und bei nochmaliger Fällung mit Kohlensäure bald blaues, bald weißes Merkaptan. Entzieht man dem blauen Stoff Wasser, so resultiert der weiße, jedoch gelingt es nie, den weißen auf dem umgekehrten Wege bei gewöhnlicher Temperatur in den blauen überzuführen. Ich hatte zu diesem Zweck eine abgewogene Menge des weißen Merkaptans mehrere Tage lang über Wasser stehen, konnte aber weder eine Farbenänderung, noch eine Gewichtszunahme feststellen. Bringt man jedoch in die Schmelze des weißen eine Spur Feuchtigkeit, z. B. durch bloßes Anhauchen, so tritt sofort eine Dunkelblaufärbung ein. Diesem Versuch entspricht auch die Beobachtung, daß blaues Merkaptan, das sich an der Wandung eines Glases beim Fällen abgesetzt hat, weiß wird, wenn man das Glas mit der Hand erwärmt, und sofort beim Abkühlen wieder blau wird. Das blaue Merkaptan, dessen Schmelzpunkt durch die eben zur Färbung notwendige Feuchtigkeit genau nicht festgestellt werden kann, schmilzt ungefähr bei 37°. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, daß Wasser entweder als Hydratwasser in die Verbindung eingeht, oder als Kontaktsubstanz irgend eine molekulare Umlagerung unterstützt. Ganz gleich verhalten sich die beiden Modifikationen gegenüber Lösungsmitteln. Beide lösen sich mit dunkelroter Farbe in Wasser und Alkohol, farblos in Aceton. Fügt man aber solcher farblosen Lösung einen Tropfen Wasser hinzu, so tritt sofort tiefe Rotfärbung ein. Beide Stoffe lösen sich außerdem in Äther unter schwacher Gelbfärbung, in Ligroin farblos und in Eisessig mit intensiver Gelb-

färbung. Die blaue Form löst sich leicht in Natronlauge, die weiße jedoch nur schwer. Sowohl vom blauen, wie vom weißen Merkaptan erhielt ich dieselben Derivate.

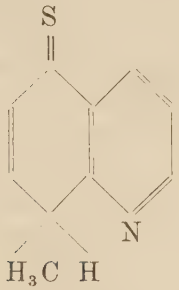
Ganz verschieden ist ihre Fähigkeit sich zu oxydieren. Die blaue Form oxydiert sich sehr leicht zu Disulfid. Eine sofort nach dem Fällen in ein Reagenzglas eingeschmolzene Probe war schon nach kurzer Zeit in das gelbe Disulfid übergegangen. Dagegen ist das weiße Merkaptan sehr beständig. Es hält sich, an der Luft aufbewahrt, ohne in Disulfid überzugehen, jedoch mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung läßt es sich leicht oxydieren.

Um das Auftreten des Merkaptans in den zwei beschriebenen Formen zu erklären, sind verschiedene Annahmen möglich. Es kann der blaue Stoff das leicht zersetzliche Hydrat des Merkaptans sein, da er durch Trocknen in den weißen übergeht. Die leichte Oxydierbarkeit der blauen Substanz zu Disulfid findet insofern durch Annahme der Hydratform ihre Erklärung, als die Anwesenheit von Wasser die Oxydation vielleicht katalytisch begünstigt.

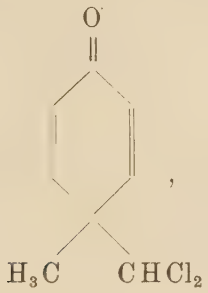
Ein weiterer Erklärungsversuch wäre die Annahme einer desmotropischen Isomerie. Da das blaue Merkaptan, im Gegensatz zum weißen, schon unter dem Einfluß der Luft zu Disulfid oxydiert wird, wäre vielleicht dem blauen Stoff die Formel



dem weißen die folgende chinoide zuzuschreiben:



Vielleicht liegt hier ein Analogiefall des von Auwers und Keil[1] beobachteten Vorganges bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenole nach der Reimerschen Synthese vor. Diese Autoren erhielten neben Oxyaldehyden cyclische Ketone von dem Typus



haben also auch eine derartige Bindungswanderung im Benzolkern festgestellt. Damit findet die Tatsache, daß sich das blaue Merkaptan leicht in Alkali löst, während sich das weiße in der Ketoform schwer löst, ihre Erklärung, da sich der weiße Stoff in diesem Fall zur Lösung erst in die „Enolform“ umwandeln müßte. Auch das verschiedene Verhalten bei der Oxydation zu Disulfid wird durch diese Annahme begreiflich. Ihr entgegen steht, daß im allgemeinen

[1] B. B. 35. 4207. Annalen 352. 288.

gefärbten Substanzen die chinoide Bindung zugeschrieben wird, während hier gerade beim ungefärbten Stoff die chinonartige Bindung angenommen werden müßte.

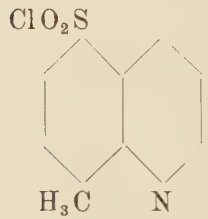
Um einen experimentellen Entscheid darüber zu treffen, ob eventuell doch die weiße Form einer der von Auwers und Keil[1] gefundenen cyclischen Ketone ähnlichen Form vorliegt, wurde die Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semikarbazid versucht. Diese Versuche verliefen resultatlos, jedoch ist vielleicht das negative Ergebnis auch durch die leicht erfolgende Umlagerung des Stoffes zu erklären.

Analyse:

0,1594 g Sbst. ergaben 0,3986 g CO_2
0,0720 g H_2O
0,1256 g Sbst. ergaben 0,1688 g $BaSO_4$
0,1388 g Sbst. ergaben 9,9 ccm Stickstoff bei 18° und 743 mm
$C_{10}H_9NS$ (Mol.-Gew.: 175).

Berechnet:	Gefunden:
C : 68,57 %	68,20 %
H : 5,14 %	5,05 %
S : 18,28 %	18,45 %
N : 8,00 %	8,19 %.

Sulfochlorid.



[1] B. B. 35. 4207. Annalen 352. 288.

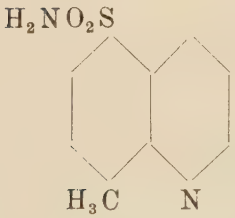
Das bei der Darstellung des Merkaptans als Zwischenprodukt auftretende Sulfochlorid wird nach dem Auswaschen mit Eiswasser, um es zu reinigen, mit Äther extrahiert. Der Äther wird verdampft, und man erhält gelbe, angenehm esterähnlich riechende Kristalle, welche bei 62° schmelzen.

Analyse:

0,1799 g Sbst. ergaben 0,1702 g $BaSO_4$
0,1324 g Sbst. ergaben 0,0792 g AgCl
$C_{10}H_8NSO_2Cl$ (Mol.-Gew.: 241,5).

Berechnet:	Gefunden:
S : 13,27 %	12,98 %
Cl : 14,53 %	14,76 %.

Sulfamid.



Das Sulfochlorid wird nach dem Reinigen durch Verreiben mit Eiswasser in einer Reibschale mit Ammoniumkarbonat gut vermischt, außerdem mit einer gesättigten Ammoniumkarbonatlösung übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird eine halbe Stunde lang am Rükflußkühler mit Alkohol gekocht, wobei sich das entstandene Sulfamid löst. Nach dem Abfiltrieren wird die alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit

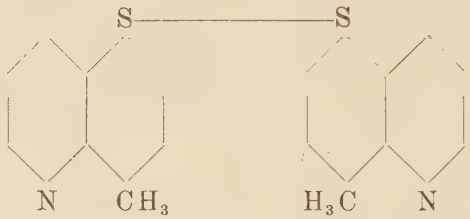
heißem Wasser versetzt. Beim Erkalten kristallisieren gelbliche, filzige Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 184° zeigen.

Analyse:

0,1168 g Sbst. ergaben 14 ccm Stickstoff
bei 23° und 734 mm
$C_{10}H_{10}N_2SO_2$ (Mol.-Gew.: 222).

Berechnet:	Gefunden:
N: 12,61 %	12,97 %.

Disulfid.



Wie vorher angedeutet, geht das blaue Merkaptan schon durch den Einfluß des Luftsauerstoffs in Disulfid über. Um letzteres darzustellen, kann sowohl das blaue, wie das weiße Merkaptan in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydiert werden. Das entstandene gelbe Disulfid wird aus Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle zeigen prismatische Form und schmelzen bei 106°.

Es gelingt auch, das Disulfid wieder zu spalten, indem 2 g Disulfid mit 2 g Ätzkali, 4 ccm Wasser und 5 Tropfen Alkohol im Bombenrohr auf 120° vier Stunden lang erhitzt werden. Nach dem Verdünnen des Bombeninhalts mit Wasser wird auf die vorher

beschriebene Art und Weise das Merkaptan durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie.

Analyse:

0,1664 g Sbst. ergaben 12,5 ccm Stickstoff
bei 23° und 745 mm
$C_{20}H_{16}N_2S_2$ (Mol.-Gew.: 348).

Berechnet:	Gefunden:
N : 8,04 %	8,25 %.

Benzoylderivat.

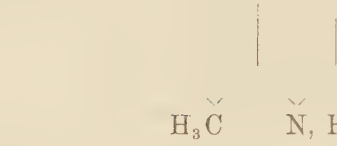
Das bei der Darstellung des Merkaptans bereits beschriebene Benzoylderivat ist schwer löslich in kaltem, verhältnismäßig leicht löslich in heißem Alkohol und kristallisiert aus diesem in langen, glänzenden Nadeln, die bei 104° schmelzen.

Analyse:

0,1428 g Sbst. ergaben 0,3821 g CO_2
0,0618 g H_2O
0,1465 g Sbst. ergaben 0,1216 g $BaSO_4$
0,1389 g Sbst. ergaben 6,9 ccm Stickstoff
bei 23° und 733 mm
$C_{17}H_{13}NSO$ (Mol.-Gew.: 279)

Berechnet:	Gefunden:
C : 73,11 %	72,96 %
H : 4,66 %	4,80 %
S : 11,47 %	11,39 %
N : 5,02 %	5,36 %.

Schwefelsaures Benzylderivat.



Das Merkaptan wird in Alkohol gelöst, mit Natriumalkoholat bis zum Farbenumschlag titriert und mit genau berechneten Mengen von Benzylchlorid versetzt. Das Gemisch wird dann bis zur Entfärbung der Lösung und Abscheidung von Kochsalz erwärmt. Das Reaktionsprodukt ist leicht löslich in Alkohol und wird nach dem Abfiltrieren aus diesem durch Hinzufügen von heißem Wasser ausgefällt. Man erhält jedoch keine Kristalle des Benzylthioäthers, sondern es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das auch in Eiskälte nach längerem Stehen und auch trotz mehrmaliger Wiederholung des Lösungs- und Abscheidungsverfahrens aus Alkohol und Aceton nicht erstarrt. Das Öl wird daher im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten fallen Kristalle des schwefelsauren Salzes aus. Um diese von der anhaftenden Schwefelsäure zu trennen, wird das Produkt

auf Ton gestrichen, mehrere Tage im Vakuumexsikkator aufbewahrt und schließlich noch bei 105° im Trockenschrank getrocknet. Das Salz schmilzt bei 195°.

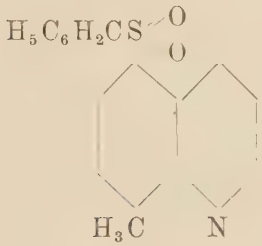
Analyse:

0,1414 g Sbst. ergaben 0,1798 g $BaSO_4$

$C_{17}H_{17}NS_2O_4$ (Mol.-Gew.: 363).

Berechnet:	Gefunden:
S : 17,63%	17,46%.

Oxydation des Thioäthers zum Sulfon.



Die Bildung eines solchen Sulfons beruht darauf, daß durch Oxydation der zweiwertige Schwefel des Thioäthers in sechswertigen übergeführt wird.

Zur Darstellung verfuhr ich nach der von Steuer[1] angegebenen Methode, indem ich auf 3 Moleküle des Thioäthers 4 Moleküle Chromsäure zur Oxydation verwendete. Ich bediente mich des öligen Benzylthioäthers, der auf die früher beschriebene Weise gewonnen wurde, befreite ihn von anhaftendem Alkohol und Benzylchlorid durch Erwärmen auf dem

[1] Freiburger Dissertation 1907.

Wasserbad und fügte Eisessig hinzu. Es bildete sich das gelbe essigsaure Salz des Benzylthioäthers. Zu diesem ließ ich die berechnete, in Eisessig gelöste Menge Chromsäure aus einem Tropftrichter langsam unter guter Kühlung hinzutropfen. Das Reaktionsgemisch wurde nachher auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Lösung sich grün färbte, ein Zeichen dafür, daß die Oxydation beendet war. Nach dem Erkalten machte ich die Lösung schwach alkalisch, wobei eine Trübung entstand. Nach einiger Zeit setzte sich ein grünlich-weißer Niederschlag ab, der abfiltriert und mehrmals zur Reinigung in Eisessig gelöst und mit Natronlauge ausgefällt wurde. Das Sulfon ist in reinem Zustand weiß und löst sich schon in der Kälte außerordentlich leicht in Alkohol, Äther und Aceton. Es wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach mehreren Tagen und häufigem Reiben mit einem Glasstab schieden sich weiße Blättchen, oder bei einem anderen Versuch weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 109° ab.

Analyse:

0,1153 g Sbst. ergaben 0,0939 g $BaSO_4$
0,1324 g Sbst. ergaben 6,2 ccm Stickstoff bei 28° und 738 mm
$C_{17}H_{15}NSO_2$ (Mol.-Gew.: 297).

Berechnet:	Gefunden:
S: 10,77 %	11,18 %
H: 4,71 %	4,96 %.

o-Nitrobenzylderivat.

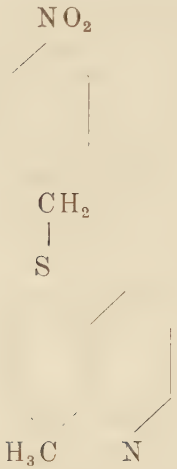
Verwendet man statt Benzylchlorid o-Nitrobenzylchlorid, so erhält man auf gleiche Weise eine rote Lösung, die sich beim Kochen am Rückflußkühler unter Kochsalzabscheidung entfärbt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich ebenfalls ölig ab, wird aber, nachdem man die überstehende Lösung abgegossen hat, beim Verreiben mit Eis fest. Es läßt sich aus Alkohol und aus Aceton umkristallisieren, fällt erst jedoch als Öl aus, das nach mehrtägigem Stehen in Eiskälte kristallisiert. Schmelzpunkt 69°.

Analyse:

0,1250 g Sbst. ergaben 10,5 ccm Stickstoff
bei 26° und 747 mm
$C_{17}H_{14}N_2SO_2$ (Mol.-Gew.: 310).

Berechnet:	Gefunden:
N: 9,03%	9,11%.

p-Nitrobenzylderivat.



Mit p-Nitrobenzylchlorid verläuft die Reaktion in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben, nur ist das Reaktionsprodukt weit kristallisationsfähiger, als das o-Nitrobenzylderivat. Es kristallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 58° aus.

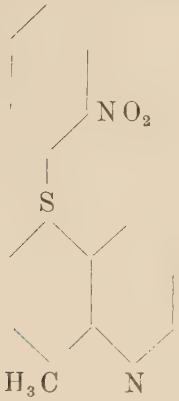
Analyse:

0,1354 g Sbst. ergaben 11 ccm Stickstoff
bei 25° und 748 mm

$C_{17}H_{14}N_2SO_2$ (Mol.-Gew.: 310).

Berechnet:	Gefunden:
N: 9,03%	8,87%.

Kondensation mit o-Nitro-chlorbenzol.



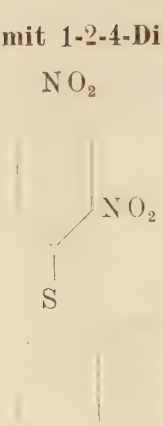
Versetzt man eine mit Natriumalkoholat titrierte alkoholische Merkaptanlösung mit berechneten Mengen von o-Nitrochlorbenzol, so scheidet sich beim Erwärmen der verdünnten alkoholischen Lösung Kochsalz ab. Das Reaktionsprodukt kristallisiert, da es sehr schwer löslich ist, sehr leicht in gelben Kristallen aus und wird aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Analyse:

0 1492 g Sbst. ergaben 13 ccm Stickstoff
bei 24° und 747 mm
$C_{16}H_{12}N_2SO_2$ (Mol.-Gew.: 296).

Berechnet:	Gefunden:
N : 9,46 %	9,55 %.

Kondensation mit 1-2-4-Dinitrochlorbenzol.



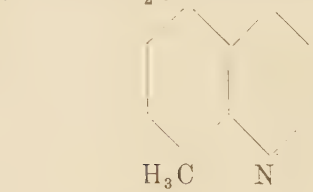
Die Reaktion mit 1-Chlor-2-4-Dinitrobenzol verläuft analog derjenigen mit Mononitrochlorbenzol. Das Derivat ist ebenfalls in Alkohol schwer löslich und scheidet sich in gelben, warzigen Kristallen vom Schmelzpunkt 192° aus.

Analyse:

0,1507 g Sbst. ergaben 17,1 ccm Stickstoff
bei 28° und 745 mm
$C_{16}H_{11}N_3SO_4$ (Mol.-Gew.: 341).

Berechnet:	Gefunden:
N : 12,31 %	12,13 %.

Kondensation mit Monochloressigsäure.



In Alkohol gelöstes Merkaptan (1 Mol.) wird mit Natriumalkoholat titriert und mit Monochloressigsäure (1 Mol.) versetzt. Das Gemisch wird eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt, bis sich Kochsalz abscheidet und Entfärbung der Lösung eintritt, worauf heiß vom Kochsalz abfiltriert wird. Beim Erkalten scheidet sich der Stoff gelb, kristallinisch ab und wird aus Alkohol umkristallisiert. Er löst sich, da er eine Carboxylgruppe enthält, natürlich leicht in Natronlauge. Schmelzpunkt 213°.

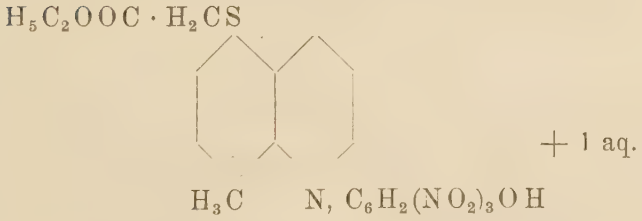
Analyse:

0,1796 g Sbst. ergaben 0,1787 g $BaSO_4$

$C_{12}H_{11}NSO_2$ (Mol.-Gew.: 233).

Berechnet:	Gefunden:
S : 13,73 %	13,66 %.

Kondensation mit Monochloressigsäureäthylester (pikrinsaures Salz).



Berechnete Mengen von Monochloressigsäureäthylester werden zu einer mit Natriumalkoholat titrierten alkoholischen Lösung von Merkaptan hinzu-

gefügt. Die Reaktion geht schon in der Kälte vor sich, was an der Kochsalzabscheidung zu erkennen ist. Das Reaktionsprodukt ist sehr leicht löslich in Alkohol und kann aus diesem nach dem Abfiltrieren von dem abgeschiedenen Kochsalz nur durch starkes Verdünnen mit Wasser gewonnen werden. Es setzt sich als Öl am Boden des Gefäßes ab und wird noch mehrmals zur Reinigung aus Alkohol und Aceton mit Wasser gefällt. Das Produkt kann nicht zur Kristallisation gebracht werden. Eine Siedepunktsbestimmung ist auch nicht ausführbar, da beim Erhitzen bei 20 mm Druck schon Zersetzung eintritt. Um eine analysierbare Substanz zu erhalten, wurde das Pikrat dargestellt. Das Öl wird auf dem Wasserbad von anhaftendem Alkohol oder Aceton befreit, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Pikrinsäurelösung versetzt. Es entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der mehrmals aus Wasser umkristallisiert wird. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die 1 Molekül Kristallwasser enthalten. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 141°.

Analyse:

0,1361 g Sbst. ergaben 13,8 ccm Stickstoff bei 25° und 744 mm

0,1350 g Sbst. ergaben 0,0048 g Wasserverlust

$C_{20}H_{20}N_4SO_{10}$ (Mol.-Gew.: 508).

Berechnet:	Gefunden:
N: 11,02%	11,01%.

1 Molekül Kristallwasser:

3,54%	3,55%.

Kondensation mit ω-Chinozylbromid.

1 g Merkaptan wird in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge von Natrium in alkoholischer Lösung versetzt und mit 0,8 g des von Steuer[1] dargestellten ω-Chinozylbromides erwärmt. Dabei scheidet sich sehr bald Natriumbromid ab, welches heiß abfiltriert wird. Beim Erkalten kristallisieren lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 143° aus.

Analyse:

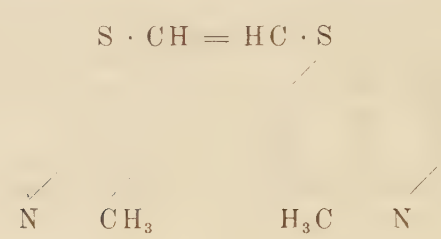
0,1343 g Sbst. ergaben 0,1004 g $BaSO_4$

$C_{20}H_{16}N_2S$ (Mol.-Gew.: 316).

Berechnet:	Gefunden:
S : 10,12%	10,26%.

[1] Freiburger Dissertation 1907.

Kondensation mit Dichloräthylen.



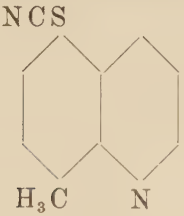
Ein Gemisch von berechneten Mengen Natriummerkaptid, das auf die übliche Art aus Merkaptan mit Natriumalkoholat erhalten wird, und symmetrischem Dichloräthylen wird im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Erkalten setzt sich das Reaktionsprodukt in Kristallen im Rohr ab und wird aus Alkohol umkristallisiert. Das Derivat ist chlorfrei. In jedem Mengenverhältnis sowohl bei Anwendung von einem Molekül Merkaptan auf ein Molekül Dichloräthylen, als auch bei Anwendung zweier Moleküle auf die gleiche Menge Dichloräthylen entsteht das Bisubstitutionsprodukt. Es kristallisiert in bräunlichen Blättchen und schmilzt bei 147°.

Analyse:

0,1530 g Sbst. ergaben 10,8 ccm Stickstoff
bei 21° und 737 mm
$C_{22}H_{18}N_2S_2$ (Mol.-Gew.: 374).

Berechnet:	Gefunden:
N: 7,48%	7,74%.

o-Methylchinolin-ana-Rhodanid.



Zur Darstellung dieses Derivats darf das Merkaptan nicht, wie bei den vorher beschriebenen Stoffen, in Äthylalkohol mit Jodcyan in Reaktion gebracht werden, weil die dabei eintretende Jodoformbildung die Reaktion hindernd beeinflussen würde. Man löst daher das Merkaptan in absolutem, acetonfreiem Methylalkohol, titriert mit Natriummethylat und fügt die Lösung von Jodcyan in Methylalkohol hinzu. Nach einigen Stunden scheidet sich bei Zimmertemperatur ein gallertartiger Niederschlag von Jodnatrium ab. Ohne abzufiltrieren wird das Reaktionsgemisch in wenig Eiswasser gegossen, wobei ein voluminöser blaugrüner Niederschlag entsteht, der abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Das reine Rhodanid kristallisiert in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 86°. Man muß dabei sorgsam jeden Überschuß von Natrium oder Jodcyan vermeiden, da sonst die Reaktion verhindert wird. Die Färbung des Rohprodukts rührt wahrscheinlich von Spuren beigemengten freien Jods her.

Analyse:

0,1132 g Sbst. ergaben 14,5 ccm Stickstoff bei 24° und 732 mm

$C_{11}H_8N_2S$ (Mol.-Gew.: 200).

Berechnet:	Gefunden:
N : 14,0 %	13,75 %.

Methyläther des Merkaptans.

$H_3C \cdot S$

$H_3C \quad N$

1 g Merkaptan wird in Alkohol gelöst und wie in den früher beschriebenen Versuchen mit Natriumäthylat und Jodmethyl im genauen Verhältnis ihrer Molekulargewichte versetzt. Die Reaktion tritt schon bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden langem Stehen ein, was sich an Jodnatriumabscheidung erkennen läßt. Die abfiltrierte Lösung wird in der Wärme mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Öl ab, das bei längerem Stehen in Eis in gelblichen Blättchen kristallisiert und aus Alkohol umkristallisiert bei 38° schmilzt.

Analyse:

1) 0,1251 g Sbst. ergaben 0,3220 g CO_2
2) 0,1072 g Sbst. ergaben 0,2737 g CO_2
0,0554 g H_2O

$C_{11}H_{11}NS$ (Mol.-Gew.: 189).

Berechnet:	Gefunden:
C: 69,84%	70,20% 69,63%
H: 5,82%	5,78%.

Merkaptananlagerung an ungesättige Verbindungen.

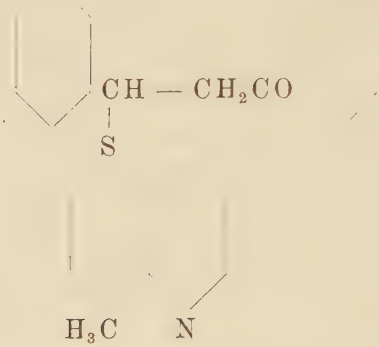
Anknüpfend an die Untersuchungen von Posner über die Anlagerung von Merkaptanen an gesättigte und ungesättigte Ketone, sowie an ungesättigte Verbindungen überhaupt, wurden Kondensationen des Merkaptans mit Benzylidenacetophenon und Zimmtsäure ausgeführt. Posner[1] fand, daß bei der Einwirkung von Äthylmerkaptan auf gesättigte Ketone Merkaptolbildung eintritt, d. h. daß der Ketonsauerstoff durch zwei Merkaptanreste ersetzt wird, wenn man beide Stoffe unter Zusatz von Salzsäure und Chlorzink auf einander einwirken läßt.

Bei der Untersuchung ungesättigter Ketone[2] hat er bisweilen Merkaptolbildung neben gleichzeitiger Aufspaltung der Doppelbindung und Addition eines weiteren Moleküls Merkaptan festgestellt, kommt aber bei weiteren Versuchen[3], bei denen er hochmolekulare Ketone und verschiedene Merkaptane aufeinander einwirken läßt, zu dem Schluß, daß die Doppelbindung die Ketogruppe derart beeinflußt, daß Merkaptolbildung nicht mehr eintritt, sondern nur Addition an der Doppelbindung, und daß dieser Einfluß umso sicherer hervortritt, wenn viele Substituenten an das bei der Doppelbindung beteiligte C-Atom gebunden sind.

Der von Kochmann[4] mit Benzylidenacetophenon und p-Chinolinmerkaptan ausgeführte Versuch ergab, ebenso wie der hier vorliegende mit o-Toluchinolinana-Merkaptan, den Beobachtungen Posners entsprechend, Addition an der Doppelbindung ohne Merkaptolbildung.

[1] B. B. 33. 3165.
[2] B. B. 34. 1395.
[3] B. B. 35. 799.
[4] Freiburger Dissertation 1908.

Anlagerung an Benzylidenacetophenon.



Die Anlagerung erfolgt in der Weise, daß das Merkaptan mit berechneten Mengen Benzylidenacetophenon $C_6H_5CH = CHCOC_6H_5$ in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig (auf 0,5 g Merkaptan ungefähr 4 ccm Eisessig) 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, wobei eine Trübung entsteht, die in der Eiskälte einen flockigen gelben Niederschlag ergibt, der aber nicht näher untersucht wurde, weil er beim Abfiltrieren verschmiert. Wahrscheinlich ist dieser Niederschlag das Chlorhydrat. Kochmann hat das analoge Produkt vom p-Chinolinmerkaptan untersuchen können und es als das salzsaure Salz identifiziert. Der Niederschlag wird unter guter Kühlung, ohne abfiltriert zu werden, mit Ammoniak versetzt und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine feste, weiße amorphe Substanz. Diese kann aus Alkohol umkristallisiert werden und erweist sich als das chlorfreie Anlagerungsprodukt. Es kristallisiert in langen weißen Nadeln und schmilzt bei 113°.

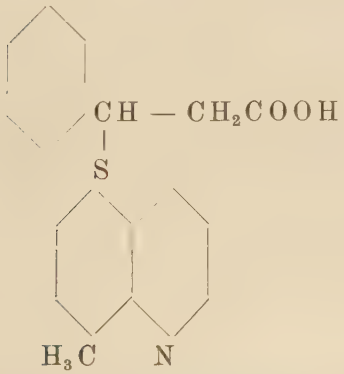
Analyse:

0,0996 g Sbst. ergaben 0,2867 g CO_2
0,0472 g H_2O
0,1232 g Sbst. ergaben 0,0765 g $BaSO_4$
0,1878 g Sbst. ergaben 6,6 ccm Stickstoff bei 26° und 741 mm

$C_{25}H_{21}NSO$ (Mol.-Gew.: 383).

Berechnet:	Gefunden:
C: 78,32%	78,51%
H: 5,48%	5,30%
S: 8,35%	8,52%
N: 3,65%	3,78%.

Anlagerung von Zimmtsäure.



1 g Merkaptan wird mit 0,8 g Zimmtsäure und 4 ccm Eisessig, in welchen vorher Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet wird, 9 Stunden im Rohr auf 105° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen, wobei sich überschüssige Zimmtsäure (Schmelzpunkt 134°) abscheidet. Stumpft man die beigemengte Säure unter Eiskühlung mit Soda

oder Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion ab, so fällt das Kondensationsprodukt aus und kann leicht aus Alkohol umkristallisiert werden. Es kristallisiert in weißen Nadeln, die bei 157° schmelzen.

Was die Stellung anbetrifft, in welcher sich der Merkaptanrest zum Carboxyl der Zimmtsäure befindet, so ist er der Analogie gemäß in β-Stellung zum Carboxyl eingetreten, was bereits von Posner[1] und Kohler und Reimer[2] auf anderem Wege direkt bewiesen wurde.

Analyse:

1) 0,0823 g Sbst. ergaben 0,2114 g CO_2
0,0447 g H_2O
2) 0,1186 g Sbst. ergaben 0,3082 g CO_2
0,0550 g H_2O
1) 0,1609 g Sbst. ergaben 0,1178 g $BaSO_4$
2) 0,1158 g Sbst ergaben 0,0852 g $BaSO_4$

$C_{19}H_{17}NSO_2$ (Mol.-Gew.: 323).

Berechnet:	Gefunden:
C: 70,58%	1) 70,05%
	2) 70,87%
H: 5,26%	1) 6,07%
	2) 5,18%
S: 9,90%	1) 10,05%
	2) 10,10%.

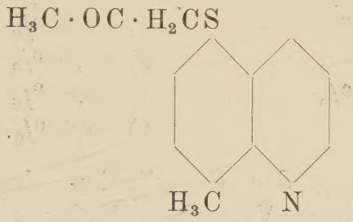
Kondensation mit Monochloraceton.

Gibt man zu einer alkoholischen Natrium-Merkaptidlösung Monochloraceton, so tritt bereits in der Kälte sofort Kochsalzabscheidung ein und die abfil-

[1] B. B. 35, 799 und 40, 4788.
[2] Chem. Zentralblatt 1904. 1. 876.

trierte Lösung des Reaktionsproduktes fluoresziert stark. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Kristalle ab, die bei 137° schmelzen.

Die erhaltenen Analysenresultate stimmen mit den für das Kondensationsprodukt



berechneten Werten nicht überein.

Der Stoff zeigt beim Erhitzen keine Gewichtsabnahme, muß also ohne Kristallwasser oder -Alkohol kristallisieren. Eine nach der Methode von Landsberger[1] ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß ein monomolekulares Reaktionsprodukt vorliegt.

0,6434 g Substanz in 21,65 g Alkohol ergaben eine Siedepunkterhöhung von 0,12°.

Das Molekulargewicht berechnete sich daraus zu 287.

Analyse:

0,1383 g Sbst. ergaben 0,1632 g $BaSO_4$
0,1499 g Sbst. ergaben 9,7 ccm Stickstoff bei 21,5° und 745 mm
1) 0,0994 g Sbst. ergaben 0,2517 g CO_2
0,0452 g H_2O
2) 0,0997 g Sbst. ergaben 0,2530 g CO_2
0,0502 g H_2O.

[1] B. B. 31, 458.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{10}H_8N)\,S - CH_2COCH_3$	
O : 6,94 %	1) 3,52 %
	2) 2,83 %
S : 13,85 %	16,20 %
N : 6,06 %	7,14 %
C : 67,53 %	1) 69,06 %
	2) 69,20 %
H : 5,62 %	1) 5,08 %
	2) 5,63 %.

Die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung muß weiteren Versuchen überlassen bleiben.

Tabelle.

Nr.	Formel	Schmelzpunkt
1.	$C_{10}H_8N \cdot SH$	50°
2.	$C_{10}H_8NSO_2Cl$	62°
3.	$C_{10}H_8NSO_2NH_2$	184°
4.	$C_{10}H_8NS \cdot SNH_8C_{10}$	106°
5.	$C_{10}H_8NS \cdot COC_6H_5$	104°
6.	$C_{10}H_8NS \cdot CH_2C_6H_5, H_2SO_4$	195°
7.	$C_{10}H_8NS \cdot O_2CH_2C_6H_5$	109°
8.	o-$C_{10}H_8NS \cdot C_7H_6NO_2$	69°
9.	p-$C_{10}H_8NS \cdot C_7H_6NO_2$	58°
10.	$C_{10}H_8NS \cdot C_6H_4NO_2$	196°
11.	$C_{10}H_8NS \cdot C_6H_3(NO_2)_2$	192°
12.	$C_{10}H_8NS \cdot CH_2COOH$	213°
13.	$C_{10}H_8NS \cdot CH_2COOC_2H_5$	—
14.	dessen Pikrat	141°
15.	$C_{10}H_8N \cdot S \cdot C_{10}H_8N$	143°
16.	$(C_{10}H_8NS)_2 \cdot C_2H_2$	147°
17.	$C_{10}H_8NS \cdot CN$	86°
18.	$C_{10}H_8NS \cdot CH_3$	38°
19.	$C_{10}H_8NS \cdot C_6H_5CH \cdot CH_2COC_6H_5$	113°
20.	$C_{10}H_8NS \cdot C_6H_5CH \cdot CH_2COOH$	157°
21.	Zinndoppelsalz des salzsauren Merkaptans	—
22.	Kondensationsprodukt des Natriummerkaptids mit CH_3COCH_2Cl	137°

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i./Br. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Edinger, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich jederzeit freundlichst mit Rat und Hilfe unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus. Zugleich sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann, für die gütige Förderung meiner Arbeit und das stets bewiesene Wohlwollen bestens zu danken.